



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **91420026.6**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C04B 38/00, C04B 35/56**

㉔ Date de dépôt : **28.01.91**

③① Priorité : **29.01.90 FR 9001577**

④③ Date de publication de la demande :
07.08.91 Bulletin 91/32

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE ES FR GB IT NL SE

⑦① Demandeur : **PECHINEY**
ELECTROMETALLURGIE
Tour Manhattan La Défense 2 5/6 place de
l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)

⑦② Inventeur : **Dubots, Dominique**
107 rue des Moranches, Chedde
F-74190 le Fayet (FR)

⑦④ Mandataire : **Jacquet, Michel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 03 (FR)

⑤④ Procédé d'obtention de corps solides poreux à base de carbure réfractaire à l'aide de composés organiques et de métal ou métalloïde.

⑤⑦ Procédé d'obtention de corps solides poreux de forme et porosité adaptées à la demande en carbure réfractaire à surface spécifique élevée caractérisé en ce qu'on mélange un composé exclusivement organique polymérique et/ou copolymérisable (par exemple une résine), carbonisable et capable de donner un squelette solide carboné, avec une poudre de métal (ou métalloïde) ou un de ses composés réductibles par le carbone, on met en forme le mélange, on réticule ou durcit le composé organique, on traite thermiquement pour carboniser entre 500 et 1000°C ledit composé, puis pour opérer la carburation.

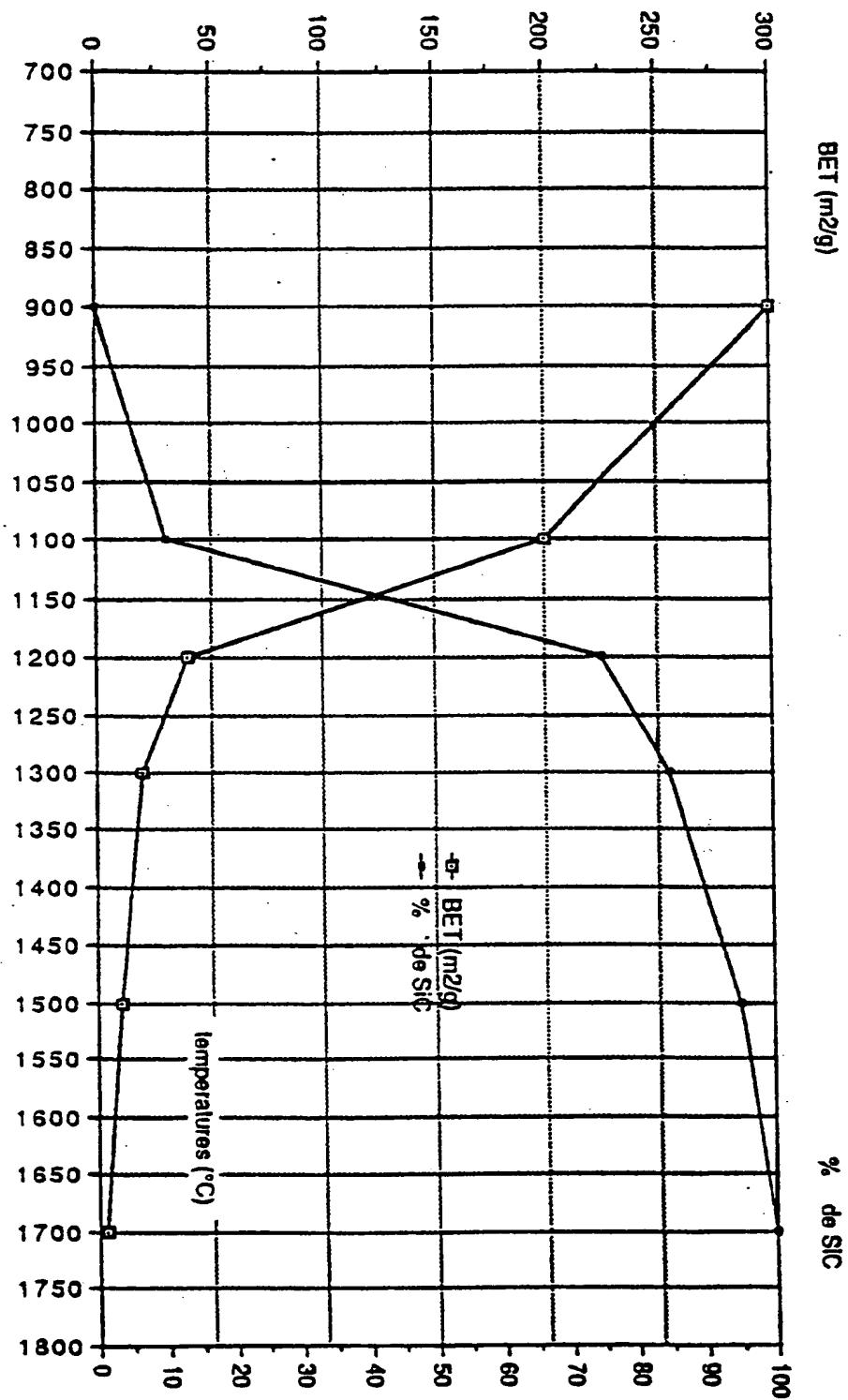


FIG.1

PROCEDE D'OBTENTION DE CORPS SOLIDES POREUX A BASE DE CARBURE REFRACTAIRE A L'AIDE DE COMPOSES ORGANIQUES ET DE METAL OU METALLOIDE

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé d'obtention de corps solides poreux principalement constitués de carbures réfractaires d'éléments métalliques et/ou métalloïdiques, par exemple SiC, utilisant notamment comme matière de départ des composés organiques réticulables et cokéfiabiles, et des éléments métalliques et/ou métalloïdiques pulvérulents carburables.

Elle concerne également, à titre de produits nouveaux, des corps poreux principalement constitués de carbures réfractaires de métaux ou de métalloïdes.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Ses propriétés réfractaires et sa grande inertie chimique font par exemple que le carbure de silicium, comme la plupart des autres carbures métalliques ou métalloïdiques, peut être avantageusement utilisé sous forme de solides poreux (pièces de forme, granulés, extrudés, ...) dans de nombreuses applications, notamment comme support de catalyseur, ou même comme catalyseur dans les réactions chimiques à haute température, par exemple dans l'industrie chimique, celle du pétrole ou dans les pots d'échappement, mais aussi comme pièces filtrantes pour gaz ou liquides agressifs, métaux fondus... ou encore comme récupérateur-échangeur de chaleur.

Dans ces applications, les solides poreux peuvent avoir une structure monolithique, parfois de grande dimension, ou granulaire, et doivent présenter à la fois une bonne résistance mécanique ou à l'attrition et une excellente stabilité thermique pour conserver les propriétés spécifiques du carbure et de la structure au cours du temps et après de nombreux cycles thermiques.

Un certain nombre de documents décrivent des procédés de fabrication de corps poreux en carbure de silicium :

- Le brevet français FR 1484116 (US Atomic Energy Commission) décrit un procédé consistant à mélanger un liant à base d'alcool furfurylique partiellement polymérisé avec des constituants produisant de l'uréthane et de la poudre de Si ou d'autres métaux. Le dégagement de CO₂ résultant de la combinaison des constituants produisant l'uréthane provoque la création d'une mousse qui, après consolidation, est calcinée à haute température (2200°C) pour donner une mousse contenant du SiC. Mais l'abondant dégagement gazeux conduit à une macroporosité qui, ainsi qu'il sera expliqué plus loin, est préjudiciable à l'application principale objet de la présente demande : l'obtention de catalyseurs.

- le brevet US 4536358 (WELSH) utilise pour obtenir un produit poreux en carbure métallique ou métalloïdique de surface et de structure poreuse appropriées, un support en oxyde minéral (de l'alumine par exemple) présentant ces caractéristiques de surface et de structure poreuse. On dépose sur ce support minéral un produit organique polymérisable qui est pyrolysé et forme une couche de composé carboné. Sur cette couche on dépose enfin, par des techniques de dépôt en phase vapeur, le métal ou métalloïde dont on veut obtenir le carbure. On chauffe à haute température et on obtient ainsi une réplique en carbure de la surface de l'oxyde, oxyde qu'on peut éliminer par dissolution par exemple.

- le brevet US 3859421 (HUCKE) permet l'obtention d'une structure carbonée poreuse avec un volume et une répartition de pores contrôlés indépendamment. On mélange à cet effet un liant qui donnera le squelette carboné résiduel après calcination, un liquide porogène formant une phase liquide continue et dont l'élimination donnera le réseau de pores interconnecté et un dispersant assurant la continuité de la phase liquide porogène. Le mélange est moulé puis consolidé par exemple par polymérisation du liant ; le liquide porogène est éliminé, ce qui donne naissance au réseau de pores et le liant restant est calciné. En ajoutant au mélange du silicium ou de la silice, il est possible après pyrolyse à très haute température d'obtenir du SiC.

- le brevet US 4067956 (FRANKLIN) décrit une structure de carbure poreuse dérivée d'une structure de polyuréthane, par infiltration à l'intérieur de cette structure d'une résine thermodurcissable et carbonisation de produit obtenu à haute température. Des produits contenant des carbures peuvent être obtenus par infiltration des pores par un métal carburable ou par revêtement des pores avec des revêtements de carbures ou de nitrures par dépôt chimique en phase vapeur.

- le brevet US 4818732 décrit un procédé de fabrication d'une céramique en carbure de silicium, à haute surface spécifique à microporosité ouverte consistant à calciner un gel de polyorganosilane, en atmosphère inerte. Le montant de silice et de carbone, la taille et la distribution des pores, peuvent être modifiés par des traitements ultérieurs permettant l'élimination sélective du carbone et/ou de la silice.

OBJET DE L'INVENTION

Un objet de l'invention est d'obtenir des solides

poreux de forme géométrique adaptée à la demande (pièces d forme, granulés, extrudés, etc...), composés essentiellement de carbures réfractaires d'éléments métalliques ou métalloïdiques ayant une surface spécifique élevée, tout en présentant :

- . des propriétés mécaniques suffisantes permettant une bonne tenue à l'écrasement grâce à un squelette suffisamment massif en carbures desdits éléments métalliques et/ou métalloïdiques constitué de microcristaux frittés.
- . une bonne résistance à l'érosion et à l'abrasion due notamment à un bon degré de frittage
- . une bonne stabilité thermique de façon à éviter tout changement de structure qui pourrait entraîner une diminution de la surface spécifique.

Un autre objet est d'obtenir des pièces ayant une porosité désirée, adaptée à l'usage envisagé, celui de support de catalyseur.

La porosité d'un catalyseur est généralement classée en 3 types selon leur diamètre moyen. On distingue :

- les macropores (macroporosité) d'un diamètre supérieur à 100 μm , inefficaces du point de vue de la catalyse et qui ont l'inconvénient de prendre la place de la matière active ;
- les mésopores (mésoporosité) d'un diamètre compris entre 1 μ et 100 μ qui assurent les transferts de matière gaz ou liquides au sein de la masse catalytique ;
- les nanopores (nanoporosité) de diamètre compris en général entre 0,005 μ et 0,1 μ qui développent une surface élevée sur laquelle est déposé le catalyseur.

Les pièces objet de l'invention présentent une porosité essentiellement bimodale comprenant des mésopores et des nanopores et une faible proportion de macropores.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention est un procédé d'obtention de supports de catalyseurs et des catalyseurs auto-supportés de forme et de porosité bimodale adaptées à la demande constitués principalement de carbures réfractaires d'éléments métalliques et/ou métalloïdes, à surface spécifique élevée caractérisée en ce que :

- . on mélange intimement au moins un composé exclusivement organique, polymère et/ou polymérisable, réticulable, cokéifiable avec un haut rendement en carbone et capable de donner un squelette carboné solide, avec une poudre non fusible, dans les conditions de traitement, de métal (ou métalloïde) et/ou d'un composé métallique (ou métalloïdique) réductible par le carbone, ledit métal (ou métalloïde) étant carburable, et avec d'éventuels solvants, plastifiants et/ou d'autres adjuvants organiques ou non organiques, de façon à obtenir un mélange pâteux,

- . on met en forme ledit mélange,
- . on élimine au moins en partie les éventuels solvants, plastifiants et/ou adjuvants
- . on réticule le composé organique, après l'avoir éventuellement polymérisé
- . on traite thermiquement dans un premier temps, entre 500 et 1000°C, pour carboniser le composé organique et obtenir un squelette poreux constitué essentiellement d'un mélange de carbone et de particules dudit métal (métalloïde) et/ou dudit composé métallique (métalloïdique), et dans un deuxième temps pour opérer, après réduction éventuelle du composé métallique ou métalloïdique, une transformation en carbure à température modérée en atmosphère non oxydante, les profils thermiques étant tels que les réactions ont lieu en phase solide et/ou gazeuse.

Par composé exclusivement organique, on entend des polymères dont la chaîne principale est essentiellement formée d'un squelette carboné à l'exclusion notamment des chaînes dont le squelette au lieu d'être formé de groupes carbonés, est essentiellement formé d'autres atomes tels que le silicium (organosilane), le bore, le phosphore.

Selon l'invention, les composés organiques sont généralement utilisés à l'état liquide ou mieux pâteux pour pouvoir effectuer le mélange avec la poudre non fusible dans de bonnes conditions ; ces états liquides ou pâteux peuvent être naturels à température ambiante, ou obtenus par fusion à une température inférieure à leur température de réticulation et/ou de carbonisation et de préférence à une température peu supérieure à la température ambiante, ou encore à l'aide d'un solvant et/ou plastifiant éliminable également à une température inférieure à celle de réticulation et/ou de carbonisation. Ils sont en général polymériques, thermoplastiques et réticulables par tous moyens connus en chimie macromoléculaire, par exemple par la chaleur, par décomposition thermique d'un initiateur (tel qu'un peroxyde), par réaction avec un durcisseur additionné ou non d'un catalyseur, par irradiation, par addition d'un monomère ..., de façon à obtenir, après mélange avec la poudre non fusible et durcissement, un produit possédant une forme géométrique déterminée.

Il est également possible d'utiliser comme composés organiques un ou plusieurs monomères organiques qui sont ensuite polymérisés et réticulés selon les méthodes de la chimie macromoléculaire, comme indiqué ci-dessus.

Il est important qu'après carbonisation, lesdits composés organiques donnent un squelette carboné solide, de préférence activable par les méthodes habituelles de préparation des charbons actifs connues de l'homme de l'art avec un taux de carbonisation (taux de résidu carboné) de 25% au moins. Les résines telles que les résines furfuryliques, phénoliques, ... par exemple conviennent bien. De même

conviennent des composés organiques complexes tels que les brais.

Dans ce qui suivra, et par convention, le terme "métal" englobera également des métalloïdes comme cela a été dit. Le terme non fusible signifie que la poudre n'est pas fusible au cours du procédé selon l'invention, et en particulier au cours des différents traitements thermiques effectués.

La poudre non fusible est par exemple un métal, de préférence le silicium qui peut être utilisé tel quel ou partiellement oxydé. Mais on peut utiliser également d'autres métaux et/ou des composés métalliques ou leurs mélanges entre eux ou avec le silicium, à condition que le métal ou le composé ne soit pas fusible dans les conditions d'obtention du carbure, que ledit composé soit réductible par le carbone et que ledit métal soit carburable en donnant des carbures réfractaires. Les métaux qui conviennent sont en général les éléments de transition des groupes 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8 des séries ou périodes 4, 5, 6, de la classification périodique des éléments, les terres rares (lanthanides) et les actinides ; mais on a plus particulièrement retenu Mo, W, Re et aussi V, Ta, Nb, Ti, Cr, Ni, Co... Ledit composé est habituellement un oxyde. La dimension de ses particules est habituellement inférieure à 100 µm et sa surface spécifique BET d'au moins 0,5 m²/g.

La présence d'espèces oxydées n'est donc pas rédhibitoire. Il est cependant préférable que la proportion d'oxyde introduite ne consomme pas, lors de sa réduction, une quantité de carbone telle que la solidité du squelette carboné soit mise en cause.

Il est important d'avoir une poudre aussi fine que possible, qui améliore le rendement final du traitement de carbonisation et permet d'obtenir la transformation complète de la poudre de départ.

On peut également ajouter à ce mélange d'autres adjuvants, adaptés par exemple à l'usage envisagé pour le solide poreux. Certains d'entre eux servent à modifier les caractéristiques dudit solide, par exemple la surface spécifique, la porosité, l'activité de la surface, les caractéristiques mécaniques...

On peut ainsi citer :

- des agents durcisseurs tels que initiateurs et catalyseurs de réticulation et de copolymérisation
- des agents porogènes destinés à mieux contrôler la formation de mésoporosité, par exemple mélamine, fibres organiques, silices nanométriques, sels minéraux ou produits organiques inertes vis-à-vis des autres constituants du mélange et se décomposant sous forme d'espèces gazeuses au cours du procédé. Les agents porogènes développant la macroporosité et les agents moussants tels les uréthanes et polyuréthanes sont à exclure.
- des agents générateurs de surface spécifique (nanoporosité) tels que noir de carbone, fines de charbon actif, celluloses monocristallines...

- des agents activateurs ou des catalyseurs d'activation des surfaces poreuses obtenues, tels que des sels alcalins, phosphates, sels d'aluminium...

- des agents dopants modifiant les caractéristiques des surfaces des pores générées, tels que des composés de métaux multivalents, que l'on retrouve après le traitement thermique par exemple sous forme de carbures, oxycarbures intermédiaires.

- etc...

La quantité de résine, et des éventuels adjuvants organiques, utilisée est en général telle qu'après carbonisation, la quantité de carbone générée est au moins en léger excès par rapport à la quantité stoechiométrique des réactions ayant lieu lors des différents traitements thermiques, en particulier des réactions de réduction et de carbonisation.

Cet excès de carbone pourra être éliminé, après la carbonisation finale, par une oxydation ménagée à basse température sous air, ou plus généralement en présence d'oxygène, à une température habituellement comprise entre 500 et 900° C, de préférence autour de 600° C. Il ne doit pas être trop important, sinon la pièce risque d'être détériorée lors de cette oxydation.

La mise en forme est effectuée par tous moyens connus, tels que la coulée, l'extrusion, le moulage sous pression, le pressage.

On effectue le durcissement, comme cela a été dit précédemment, éventuellement accompagné ou précédé par l'élimination du solvant ou plus généralement des composés organiques de bas poids moléculaire. Ces opérations de polymérisation, réticulation, élimination du solvant, doivent être effectuées à une température inférieure à la température de carbonisation.

On effectue la carbonisation du produit organique de départ, c'est-à-dire une pyrolyse ménagée sous atmosphère non oxydante, selon un profil de température adapté aux constituants organiques utilisés, à la masse et à la densité des pièces traitées ; comme cela a été dit, la température de carbonisation se situe entre 500 et 1000° C.

Après carbonisation complète, on obtient un squelette poreux de carbone dans la masse duquel sont incrustées et dispersées les particules des poudres de départ. Pour l'application visée qui est la fabrication de supports de catalyseur ou de catalyseurs, il est préférable de modifier la distribution porosimétrique du squelette carboné en procédant à une activation de la phase carbonée du squelette par tous les moyens habituels connus et utilisés pour l'obtention de charbons actifs ; cela consiste essentiellement en une oxydation ménagée du carbone du squelette en injectant un gaz faiblement oxydant par exemple CO₂ et/ou H₂O, entre 500 et 1000° C, ce qui augmentera considérablement les surfaces spécifiques du solide

par le développement d'une nanoporosité.

On procède alors à la carburation, en atmosphère non oxydante statique ou sous balayage, par exemple argon, hydrogène, hydrocarbure, azote, ammoniac..., à une température modérée, c'est-à-dire habituellement comprise entre 1000 et 1400° C et de préférence entre 1150 et 1250° C pour éviter des phénomènes de grossissement de grains qui provoquent des disparitions de surface. Il est également important de maintenir la température à une valeur inférieure à la température de fusion du métal ou du composé métallique, de façon à éviter le risque d'un bouchage de la porosité. Lors de cette opération, on effectue la réduction des oxydes, ou la termine si elle a commencé à l'étape précédente et on carbure suffisamment longtemps pour que le métal noyé dans le squelette carboné soit transformé. La transformation est de préférence totale, mais peut être partielle selon les métaux employés ; l'important est que le métal soit carburé au moins à 80%. On obtient alors un produit qui est un solide poreux (pièce de forme, granulé, extrudé....) constitué principalement d'un squelette de microcristaux frittés en carbure du métal ou des métaux contenus dans le mélange de départ, ces derniers pouvant former des composés définis ou des solutions solides variées. Il peut contenir du carbone résiduel qui, comme cela a été dit, est éliminé à l'oxydation.

Quand le traitement thermique de carburation n'a pas été total, on peut retrouver, dans le produit final, des particules résiduelles de métaux ou métalloïdes n'ayant pas réagi, enrobés dans les phases ayant réagi. Ces particules résiduelles ne sont en général pas gênantes car elles n'affleurent pas à la surface du squelette de carbure.

On peut trouver également en surface à l'état de couche quasiment moléculaire des phases oxydées métastables composées par exemple d'oxycarbures, d'oxycarbonitride et/ou de sous oxydes... apparaissant souvent comme amorphes après examen par diffraction aux rayons X, et aussi des atomes d'oxygène adsorbés ou piégés dans le réseau cristallin.

Le squelette poreux de produits carburés présente d'excellentes caractéristiques mécaniques, notamment résistance à l'écrasement et une surface spécifique BET élevée, toujours supérieure à 15 m²/g voire 30 m²/g, après élimination du carbone résiduel.

Dans le cas où le produit est destiné à être un support de catalyseur à base de SiC, les surfaces spécifiques les plus élevées et les plus actives sont également obtenues en jouant sur les conditions opératoires, par exemple en faisant une carburation à température modérée (1150-1200°C) de façon à éviter une recristallisation trop importante.

A l'analyse, on détecte alors à la surface du SiC la présence d'une espèce amorphe qui pourrait être un oxycarbure s'écrivant Si_xO_yC_z. Des espèces analogues peu stables, du type oxycarbures sont égale-

ment observées dans le cas de carbures métalliques d'invention, en particulier de carbures de métaux multivalents. Ces espèces métastables généralement amorphes, favoriseraient l'activation de la surface poreuse du support de carbure et le dépôt ultérieur de catalyseur ; elles peuvent également modifier l'activité dudit catalyseur.

Dans ce cas, on note également la présence favorable d'une répartition bimodale de la porosité :

- une mésoporosité avec une famille de pores généralement compris entre 1 et 100 µm environ qui permet d'assurer l'accès, la circulation et transferts de masse des espèces gazeuses ou liquides.

- une nanoporosité avec une famille de pores généralement inférieure à 0,1 µm environ, essentiellement destinée aux phénomènes de catalyse et augmentant la surface spécifique.

Cette porosité bimodale permet d'avoir une surface active participant aux phénomènes catalytiques, en favorisant une bonne dispersion des catalyseurs et une bonne réactivité de fixation desdits catalyseurs grâce aux espèces amorphes présentes en surface, et en améliorant l'activité catalytique (rendement, sélectivité) desdits catalyseurs déposés.

Dans le cas où le carbure a des propriétés catalytiques par lui-même, les corps poreux obtenus peuvent être utilisés comme catalyseur de réactions chimiques ou pétrochimiques à haute température, de conversion des gaz d'échappement de véhicules automobiles etc... soit directement, soit après des traitements particuliers d'activation propres à chacun d'eux et/ou à la réaction catalytique envisagée. Ces carbures peuvent également être utilisés avec tous supports de catalyseurs.

L'activité catalytique du squelette peut également être modifiée par l'insertion dans son réseau cristallin d'éléments dopants susceptibles de modifier le niveau énergétique de sa surface pour favoriser l'apparition et la stabilisation des espèces amorphes ou métastables, et de créer des sites actifs par l'affleurement desdits dopants.

L'amélioration de l'activité catalytique peut aussi être obtenue par l'addition de composés alcalins ou alcalinoterreux.

Un support de catalyseur peut être caractérisé non seulement par la valeur de sa surface spécifique, mais aussi par la qualité de celle-ci, en particulier son "acidité" au sens de Lewis et/ou de Brønsted, c'est-à-dire son aptitude à accepter ou à céder des électrons. Dans le cas des carbures objets de l'invention, il est apparu que le support pouvait être activé par des traitements acides ou basiques et que ce type de traitement d'activation pouvait conduire à modifier l'acidité de la surface et/ou la valeur de la surface spécifique. En particulier, des états de surfaces "acides" sont recherchés pour les supports dans de nombreuses applications. Les traitements acides ou basiques peu-

vent être effectués en phase liquid ou gazeus, pur ou diluée (soluté ou non...). Selon le type d'activation recherché on peut utiliser par exemple la soude, l'ammoniac, les acides chlorhydriques, nitriques ... et notamment l'acide fluorhydrique anhydre (liquide ou gazeux), pur ou dilué (par N_2 , H_2O ...), dans le cas du carbure de silicium.

EXEMPLES

Exemple 1

Cet essai illustre l'obtention d'un support de catalyseur activé à base de carbure de silicium.

Le mélange de départ contient :

500 g de résine furfurylique (LP340 de Quaker Oats Chemicals)

300 g de durcisseur organique (C52, solution organique d'acide paratoluène sulfonique dans l'éthylglycol et le butylglycol) adapté à la résine

40 g de Si en poudre de surface spécifique BET 8 m²/g et de granulométrie passant 60 µm.

Il a été mis sous forme d'un pain cylindrique de diamètre 10 cm et de hauteur 5 cm par moulage.

Le durcissement a été effectué dans une étuve à 100° C pendant 2 h.

Le cylindre solide obtenu a été concassé et tamisé de façon à obtenir une coupe granulométrique située entre 4 et 8 mm.

Les granules ainsi obtenus ont été carbonisés 900° C sous balayage d'azote pendant 2 h, pour donner un squelette de carbone incrusté des particules de Si, qui a été activé par traitement à 900° C pendant 4 h. sous atmosphère de CO₂.

Le traitement thermique de carburation a été effectué à 1200° C pendant 2 h sous balayage d'Ar, le carbone résiduel ayant ensuite été éliminé par chauffage à 600° C. sous air.

On a ainsi obtenu un squelette principalement composé de SiC de surface spécifique BET 168 m²/g avant élimination du carbone résiduel. Après ladite élimination, la surface spécifique BET obtenue est de 30 m²/g, avec un spectre de pores présentant une distribution bimodale centrée sur des diamètres de pores de 11 et 0,01 µm, et on observe une excellente résistance à l'écrasement.

Exemple 2

Avec le même mélange, on a mis en œuvre le même procédé, sans toutefois concasser le cylindre; par ailleurs, après carbonisation le traitement de carburation a été effectué à 1400° C pendant 2 h.

Le squelette de carbure obtenu a une surface spécifique BET de 2 m²/g, seulement avant comme après élimination du carbone résiduel, avec une majorité de macropores distribués entre 50 et 1 µm; le cylindre a aussi une excellente résistance à l'écrasement.

Une telle pièce est inapte à la catalyse.

Exemple 3

Cet exemple illustre les effets obtenus par l'ajout d'additifs au mélange de départ.

Le mélange est constitué de :

500 g de résine furfurylique LP 340

40 g de durcisseur organique C52

300 g de la même poudre de Si

100 g de noir de carbone (FW2V - Degussa)

330 g d'une solution de 80 g de stéarate d'Al

dans 250 g d'éthanol

On a ajouté des adjuvants dont le rôle peut être décrit de la façon suivante :

– le stéarate d'Al en solution dans l'éthanol apporte de l'aluminium qui, sous cette forme, se répartit de façon très homogène dans le mélange; l'aluminium très destiné à inhiber la croissance cristalline et ainsi augmenter la surface spécifique du côté de la fine porosité, il modifie également l'état de surface du support en SiC pour augmenter l'activité des catalyseurs qui y seront déposés.

– le noir de carbone sert à modifier les propriétés rhéologiques du mélange en augmentant sa viscosité, à l'activation du support carboné (il s'élimine au cours de cette opération), et ainsi à augmenter la porosité du support en SiC du côté des petits pores.

Le mélange a été mis en forme de bâtonnets par extrusion.

La prise a été effectuée par chauffage à 110° C pendant 16 h en étuve.

La carbonisation et l'activation ont eu lieu dans les mêmes conditions que dans les exemples 1 et 2. Le traitement thermique de carburation a été effectué à 1200° C pendant 2 h sous Ar.

Le squelette de SiC a une surface spécifique BET de 122 m²/g.

Après élimination du carbone résiduel par chauffage à 600° C pendant 3 h. sous air, la surface spécifique BET atteint 48 m²/g.

Exemple 4

Cet exemple illustre les effets obtenus par d'autres adjuvants.

Le mélange de départ est le suivant :

1000 g de résine furfurylique LP 340

70 g de durcisseur organique C52

700 g de la même poudre de Si

65 g de phosphate d'Al

100 g de silice pyrogénée (FK320 Degussa),

c'est-à-dire très divisée et ayant une grande surface spécifique BET (320 m²/g)

600 g d'eau

Ici les adjuvants ont eu pour rôle :

- le phosphate d'aluminium d'apporter l'aluminium combiné à un anion qui favorise l'activation du support carboné ;
- la silice pyrogénée, de faciliter la réaction de carburation ;
- l'eau, de répartir le phosphate d'Al, de diminuer la viscosité et d'être un agent porogène favorisant la mésoporosité.

Après mise en forme, comme dans l'exemple 3, la prise a été effectuée à 120° C pendant 16 h. La carbonisation et l'activation ont été faites dans les mêmes conditions que précédemment. Le traitement thermique de carburation a été effectué à 1200° C pendant 2 h sous Ar. La surface spécifique BET obtenue est de 190 m²/g. Après élimination du carbone résiduel (600° C pendant 3 h sous air), la surface spécifique obtenue est de 31 m²/g.

Exemple 5

Dans cet exemple on a augmenté la viscosité du mélange de départ, par l'addition de noir de carbone, en vue d'opérer une mise en forme par extrusion.

Le mélange de départ contient :

- 500 g de résine furfurylique (LP 340)
- 40 g de durcisseur organique C52
- 300 g de la même poudre de Si
- 100 g de noir de carbone (de surface spécifique BET de 250 m²/g.)

La viscosité du mélange est telle qu'on l'extrude à travers une filière pour obtenir des bâtonnets d'environ 3 à 4 mm de diamètre et de 4 à 6 mm de longueur. Comme précédemment on effectue un durcissement, une carbonisation, une activation, une carburation. Après carburation la surface spécifique BET obtenue est de 122 m²/g et après traitement d'oxydation (600°C à l'air pendant 3 h) pour éliminer le carbone résiduel, la surface spécifique BET des bâtonnets de carbure de silicium est de 48 m²/g.

Exemple 6

Dans cet exemple on a utilisé un autre composé exclusivement organique.

Le mélange de départ contient :

- 500 g de résine phénolique liquide (de viscosité 4 Pa.s (4000 centipoise)
- 40 g de durcisseur à base d'hexaméthylènetétramine
- 250 g de la même poudre de Si

Comme dans l'exemple 5, ce mélange a été extrudé sous forme de bâtonnets, puis durci, carbonisé, activé et carburé.

Le carbure obtenu, avant élimination du carbone résiduel, présente une surface spécifique BET de 190 m²/g.

Exemple 7

Cet exemple illustre l'obtention d'un carbure mixte de silicium et molybdène.

Le mélange de départ contient :

- 140 g de résine furfurylique (LP 340)
- 5 g de durcisseur organique C52
- 100 g de la même poudre de Si
- 50 g de poudre de molybdène de granulométrie passant 150 µm

Ce mélange est mis en forme et traité comme dans l'exemple 1 : durcissement, concassage, carbonisation, activation, carburation.

Le carbure mixte de SiC, Mo₂C poreux obtenu présente avant élimination du carbone résiduel une surface spécifique BET de 83 m²/g et après élimination dudit carbone (600°C à l'air pendant 3 h) une surface spécifique BET de 21 m²/g.

Exemple 8

Cet exemple illustre l'obtention d'un carbure mixte à surface spécifique élevée en partant d'un composé métallique réductible par le carbone.

Le mélange de départ contient :

- 300 g de résine furfurylique (LP 340)
- 5 g de durcisseur organique C52
- 140 g de la même poudre de Si
- 100 g de poudre d'oxyde de molybdène (MoO₃) passant 100 µm.

Il a été mis en forme et traité comme dans l'exemple 1 : durcissement, concassage, carbonisation, activation, réduction, carburation.

On a obtenu un carbure mixte de SiC et de Mo₂C présentant, avant élimination du carbone résiduel, une surface spécifique BET de 51 m²/g.

Exemple 9

Le mélange de départ est constitué de :

- 690 g de résine furfurylique (LP 340)
- 300 g de poudre de Si (de surface spécifique 11 m²/g et passant 60 µm)
- 10 g de catalyseur de réticulation (C52).

On durcit le mélange à 150°C, on concasse la masse obtenue en grains d'environ 4 à 8 mm, on les carbonise à 900°C sous azote ; on active le squelette carboné par traitement à 900°C sous CO₂ ; puis on effectue la carburation à 1200°C pendant 4 h également sous Ar.

Le carbure obtenu possède une surface spécifique BET de 96 m²/g et une teneur en oxygène de 7%. Après élimination du carbone résiduel (600°C, 3 h, sous air), on traite à l'aide d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 40% ; on rince puis sèche. La surface spécifique BET obtenue est de 190 m²/g et la teneur en oxygène de 3 % ; de plus, la mesure de l'acidité de la surface montre une réaction acid.

Exemple 10

Cet exemple illustre l'influence de la température de transformation sur le taux de conversion en SiC du mélange carbonisé.

Le mélange de départ contient :

- 980 g de résine furfurylique LP 340 de Quaker Oats Chemicals

- 820 g de silicium broyé, de surface BET = 8 m²/g

- 200 g de carbon black Printex de Degussa.

Ce mélange a été extrudé, polymérisé à l'étuve puis carbonisé à 800°C sous azote.

A l'issue de la carbonisation, le lot a été réparti en 6 échantillons qui ont été traités pour conversion en SiC chacun pendant 2 heures sous argon, mais à des températures différentes : 900°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1500°C, 1700°C.

Chacun de ces 6 lots a subi ensuite une oxydation à 600°C pendant 8 heures dans l'air pour éliminer le carbone excédentaire.

On a mesuré les surfaces BET de chacun de ces 6 lots et calculé pour chacun la quantité de SiC formé par comparaison des taux d'oxydation sur produit carbonisé (avant conversion en SiC) et sur produit traité (après conversion).

La figure 1 représente les résultats obtenus. On constate que lorsque la température de traitement augmente, le taux de transformation en SiC augmente alors que la surface spécifique BET diminue.

Il apparaît nettement que la plage de températures dans lesquelles ces grandeurs varient le plus est étroite : de 1000°C à 1400°C. C'est donc à l'intérieur de cette plage que l'on pourra le plus facilement ajuster le compromis entre taux de conversion en SiC et surface spécifique.

En fait, l'intervalle de température qui semble réaligner le meilleur compromis pour les supports SiC se situe entre 1150°C et 1350°C.

Exemple 11

Cet exemple illustre la fabrication d'un corps poreux en carbure de tungstène à partir de tungstène métal.

Le mélange suivant est réalisé dans un malaxeur à bras en Z :

84% en poids de poudre de tungstène < 200 µm

13% en poids de résine furfurylique LP340 de chez QO Chemicals

3% en poids de carbon black Printex 85 de chez Degussa.

Cette pâte homogène est extrudée à l'aide d'une extrudeuse à vis au travers d'une filière pour obtenir des bâtonnets.

Les extrudés sont portés à 120°C dans une étuve ventilée de façon à assurer la prise par thermodurcissement de la résine contenue.

Ces bâtonnets extrudés solides sont carbonisés en continu entre 700 et 900°C dans un four rotatif sous balayage d'azote. Leur surface spécifique BET est alors de 40 m²/g. Les bâtonnets carbonisés sont ensuite transformés en continu dans un four rotatif à 1220°C sous balayage d'argon.

Les produits obtenus ont une surface spécifique de 28 m²/g et l'identification des phases par diffractométrie RX indique la présence du carbure de tungstène WC et de tungstène métallique non transformé.

Exemple 12

Cet exemple illustre la fabrication d'un corps poreux en carbure de tungstène à partir de l'oxyde de tungstène WO₃.

Préalablement l'oxyde de tungstène est placé dans un broyeur à boulets métalliques avec 7% en poids de carbon black printex 85 de chez Degussa. Cette opération permet une réduction granulométrique de l'oxyde favorisée par l'action antimottante du carbon black qui par ailleurs se trouve intimement mélangé à l'oxyde.

Le mélange résultant du broyage possède une surface spécifique de l'ordre de 10 m²/g. Ce mélange est homogénéisé avec 25% en poids de résine furfurylique LP 340 de chez QO Chemicals dans un malaxeur à bras en Z. Cette pâte homogène est extrudée à l'aide d'une extrudeuse à vis au travers d'une filière pour obtenir des bâtonnets. Les extrudés sont portés à 120°C dans une étuve ventilée de façon à assurer la prise par thermodurcissement de la résine contenue.

Ces bâtonnets extrudés solides sont carbonisés en continu entre 700 et 900°C dans un four rotatif sous balayage d'azote. Leur surface spécifique BET est alors de 103 m²/g. Les bâtonnets carbonisés sont ensuite transformés en continu dans un four rotatif à 1220°C sous balayage d'argon.

Les produits obtenus ont une surface spécifique de 42 m²/g et l'identification des phases par diffractométrie RX indique la présence :

en phase majoritaire du carbure de tungstène WC
en phase secondaire du carbure de tungstène W2C
en phase très minoritaire du tungstène métallique.

Exemple 13

Cet exemple illustre la fabrication d'un corps poreux en carbure de vanadium à partir de l'oxyde V₂O₅.

Préalablement, l'oxyde de vanadium est placé dans

un broyeur à boulets métalliques avec 17% en poids de carbon black Printex 85 de chez Degussa. Cette opération permet une réduction granulométrique de l'oxyde favorisée par l'action antimottante du carbon black qui par ailleurs se trouve intimement mélangé à l'oxyde.

Le mélange résultant du broyage possède une surface spécifique de l'ordre de 10 m²/g.

Ce mélange est homogénéisé avec 40% en poids de résine furfurylique LP340 de chez QO Chemicals dans un malaxeur à bras en Z. Cette pâte homogène est extrudée à l'aide d'une extrudeuse à vis au travers d'une filière pour obtenir des bâtonnets. Les extrudés sont portés à 120°C dans une étuve ventilée de façon à assurer la prise par thermodurcissement de la résine contenue. Ces bâtonnets extrudés solides sont carbonisés en continu entre 700 et 900°C dans four rotatif sous balayage d'azote. Leur surface spécifique BET est alors de 162 m²/g. Les bâtonnets carbonisés sont ensuite transformés en continu dans un four rotatif à 1220°C sous balayage d'argon.

Les produits obtenus ont une surface spécifique de 71 m²/g et l'identification des phases par diffractométrie RX indique la présence :

en phase majoritaire des carbures de vanadium V8C7 et V4C3.

Exemple 14

Cet exemple illustre la fabrication d'un corps poreux en carbure de molybdène à partir de l'oxyde MoO₃.

Préalablement, l'oxyde de molybdène est placé dans un broyeur à boulets métalliques avec 14% en poids de carbon black Printex 85 de chez Degussa. Cette opération permet une réduction granulométrique de l'oxyde favorisée par l'action antimottante du carbon black qui par ailleurs se trouve intimement mélangé à l'oxyde. Le mélange résultant du broyage possède une surface spécifique de l'ordre de 10 m²/g.

Ce mélange est homogénéisé avec 33% en poids de résine furfurylique LP340 de chez QO Chemicals dans un malaxeur à bras en Z. Cette pâte homogène est extrudée à l'aide d'une extrudeuse à vis au travers d'une filière pour obtenir des bâtonnets. Les extrudés sont portés à 120°C dans une étuve ventilée de façon à assurer la prise par thermodurcissement de la résine contenue. Ces bâtonnets extrudés solides sont carbonisés en continu entre 700 et 900°C dans four rotatif sous balayage d'azote. Leur surface spécifique BET est alors de 165 m²/g. Les bâtonnets carbonisés sont ensuite transformés en continu dans un four rotatif à 1220°C sous balayage d'argon.

Les produits obtenus ont une surface spécifique de 152 m²/g et l'identification des phases par diffractométrie RX indique la présence :

en phase majoritaire du carbure de molybdène Mo₂C.

R revendications

1. Procédé d'obtention de corps solides poreux de forme et de porosité adaptées à la demande constitués principalement de carbures réfractaires d'éléments métalliques et/ou métalloïdes, à surface spécifique élevée, caractérisé en ce que :
 - . on mélange intimement au moins un composé exclusivement organique, polymérique et/ou copolymérisable, cokéifiable et capable de donner un squelette solide carboné, avec une poudre non fusible, dans les conditions du traitement, de métal (ou métalloïde), et/ou d'un composé métallique (ou métalloïdique) réductible par le carbone, ledit métal (ou métalloïde) étant carburable, et avec d'éventuels solvants, plastifiants et/ou d'autres adjuvants organiques ou non.
 - . on met en forme ledit mélange,
 - . on élimine au moins en partie les éventuels solvants, plastifiants et/ou adjuvants
 - . on réticule le composé organique, après l'avoir éventuellement copolymérisé
 - . on traite thermiquement dans un premier temps, entre 500 et 1000°C pour carboniser le composé organique et obtenir un squelette poreux constitué essentiellement d'un mélange de carbone et de particules dudit métal (ou métalloïde) et/ou dudit composé métallique (métalloïdique), et dans un deuxième temps pour opérer une transformation en carbure à une température modérée en atmosphère non oxydante, les profils thermiques étant tels que les réactions aient lieu en phase solide et/ou gazeuse.
2. Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que ledit squelette carboné, dans lequel sont dispersées les particules, est activé par tous procédés habituels connus et utilisés pour l'obtention des charbons actifs, par exemple oxydation ménagée.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la poudre non fusible est du silicium tel quel ou partiellement oxydé.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la poudre non fusible est l'un au moins des métaux de transition des groupes 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8 des périodes 4, 5, 6 de la classification périodique des éléments, des terres rares (lanthanides), des actinides, et/ou de leurs oxydes réductibles par le carbone.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la poudre non

fusible est constituée de l'un au moins des métaux du groupe formé par le molybdène, le tungstène, le vanadium et le fer.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la dimension des particules de la poudre est inférieure à 100 μm et a une surface spécifique BET d'au moins 0,5 m^2/g .

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé organique polymérique réticulable est une résine ou un brai présentant un taux de carbure résiduel après carbonisation d'au moins 25%, que l'on réticule par tous moyens connus.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la résine est une résine furfurylique ou phénolique.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on additionne au mélange un ou des adjuvants servant à modifier les caractéristiques de la pièce poreuse obtenue en fonction de l'usage prévu : agents porogènes, spécifiques, agents générateurs de surface spécifique, agents dopants, etc...

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la quantité de résine et éventuellement d'autres agents organiques est telle qu'après carbonisation, la quantité de carbone est au moins en léger excès par rapport à la stoechiométrie des réactions ayant lieu lors des différents traitements thermiques, en particulier réduction et carburation.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la carbonisation est effectuée en atmosphère non oxydante entre 500 et 1000° C, et que ledit squelette poreux obtenu, constitué d'un mélange de carbone et de particules, est éventuellement activé par un traitement d'oxydation ménagée de la phase carbonée.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la carburation est effectuée sous atmosphère non oxydante entre 1000 et 1300° C et de préférence entre 1150 et 1250° C.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le corps poreux solide obtenu constitué principalement de carbure réfractaire à surface spécifique élevée est activé par un traitement acide ou alcalin, en par-

ticulier par l'acide fluorhydrique pour donner un corps poreux ayant une surface montrant une réaction acide dans le cas de carbure de Si.

14. Corps solide poreux constitué essentiellement de carbure réfractaire métallique (ou métalloïdique) obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que, après élimination du carbone résiduel, il a une surface spécifique BET d'au moins 15 m^2/g , couramment d'au moins 30 m^2/g , une porosité ouverte bimodale et d'excellentes caractéristiques mécaniques.

15. Corps solide poreux selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comporte en surface des espèces métastables amorphes, par exemple du type Si Ox Cy ou d'oxycarbonitruure, favorisant l'activation de la surface poreuse de ladite pièce.

16. Corps solide poreux selon l'une quelconque des revendications 14 et 15, caractérisé en ce qu'il comporte des agents dopants.

17. Corps solide poreux selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que ladite porosité bimodale comprend une famille de pores compris entre 1 et 100 μm environ (mésoporosité) et une famille de pores inférieure à 0,1 μm (nanoporosité).

18. Utilisation des carbures poreux préparés selon ou conformes à l'une quelconque des revendications 1 à 17 comme support de catalyseur ou comme catalyseur de réaction chimique ou pétrochimique à haute température ou de réaction de conversion de gaz d'échappement de véhicules automobiles.

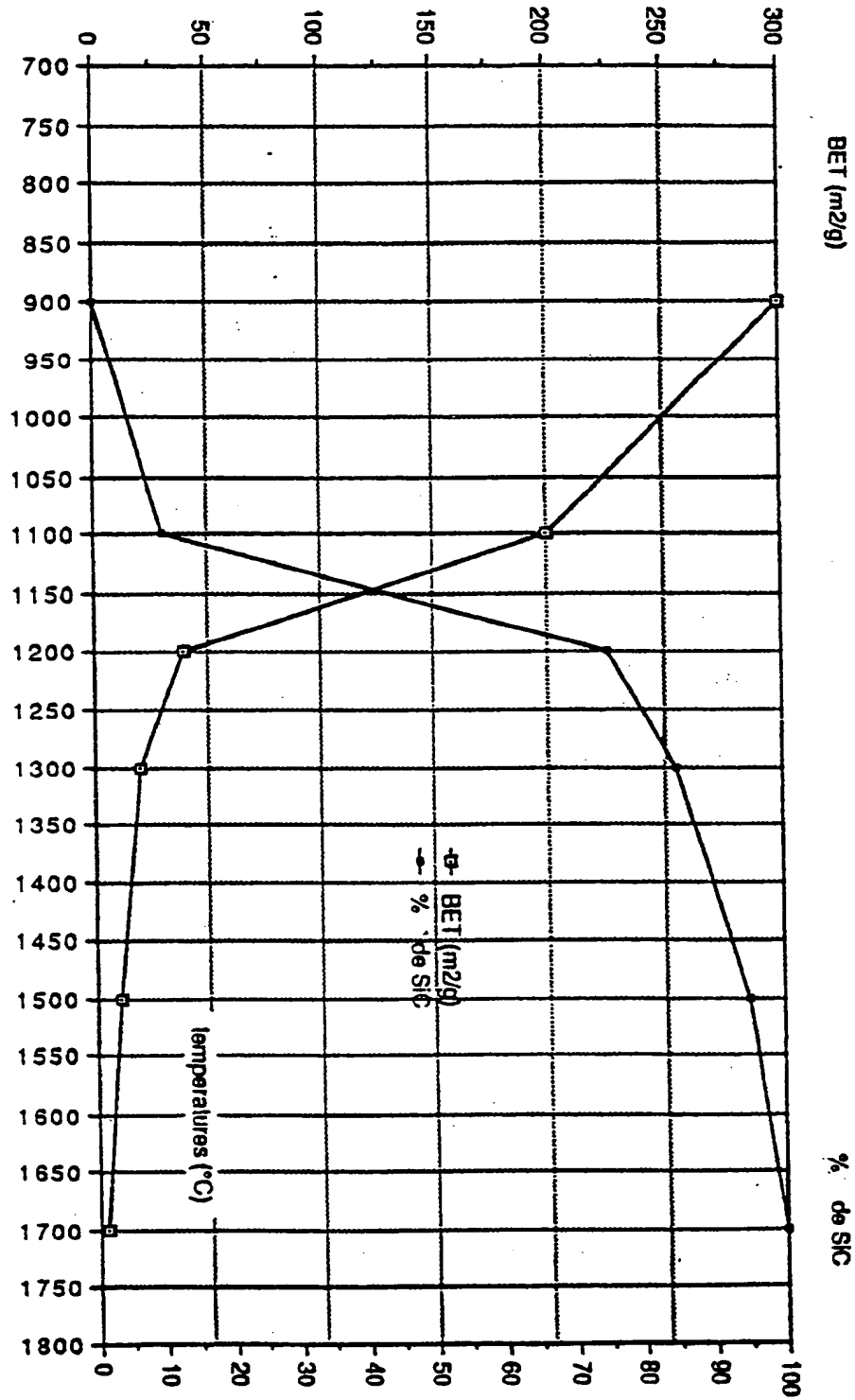


FIG.1



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 440 569 A3**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **91420026.6**

(51) Int. Cl.⁵ : **C04B 38/00, C04B 35/56**

(22) Date de dépôt : **28.01.91**

(30) Priorité : **29.01.90 FR 9001577**

(43) Date de publication de la demande :
07.08.91 Bulletin 91/32

(84) Etats contractants désignés :
BE DE ES FR GB IT NL SE

(88) Date de publication différée de rapport de
recherche : **11.09.91 Bulletin 91/37**

(71) Demandeur : **PECHINEY
ELECTROMETALLURGIE
Tour Manhattan La Défense 2 5/6 place de
l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeur : **Dubots, Dominique
107 rue des Moranches, Chedde
F-74190 la Fayette (FR)**

(74) Mandataire : **Jacquet, Michel et al
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 03 (FR)**

(54) Procédé d'obtention de corps solides poreux à base de carbure réfractaire à l'aide de composés organiques et de métal ou métalloïde.

(57) Procédé d'obtention de corps solides poreux de forme et porosité adaptées à la demande en carbure réfractaire à surface spécifique élevée caractérisé en ce qu'on mélange un composé exclusivement organique polymérique et/ou copolymérisable (par exemple une résine), carbonisable et capable de donner un squelette solide carboné, avec une poudre de métal (ou métalloïde) ou un de ses composés réductibles par le carbone, on met en forme le mélange, on réticule ou durcit le composé organique, on traite thermiquement pour carboniser entre 500 et 1000°C ledit composé, puis pour opérer la carburation.

EP 0 440 569 A3

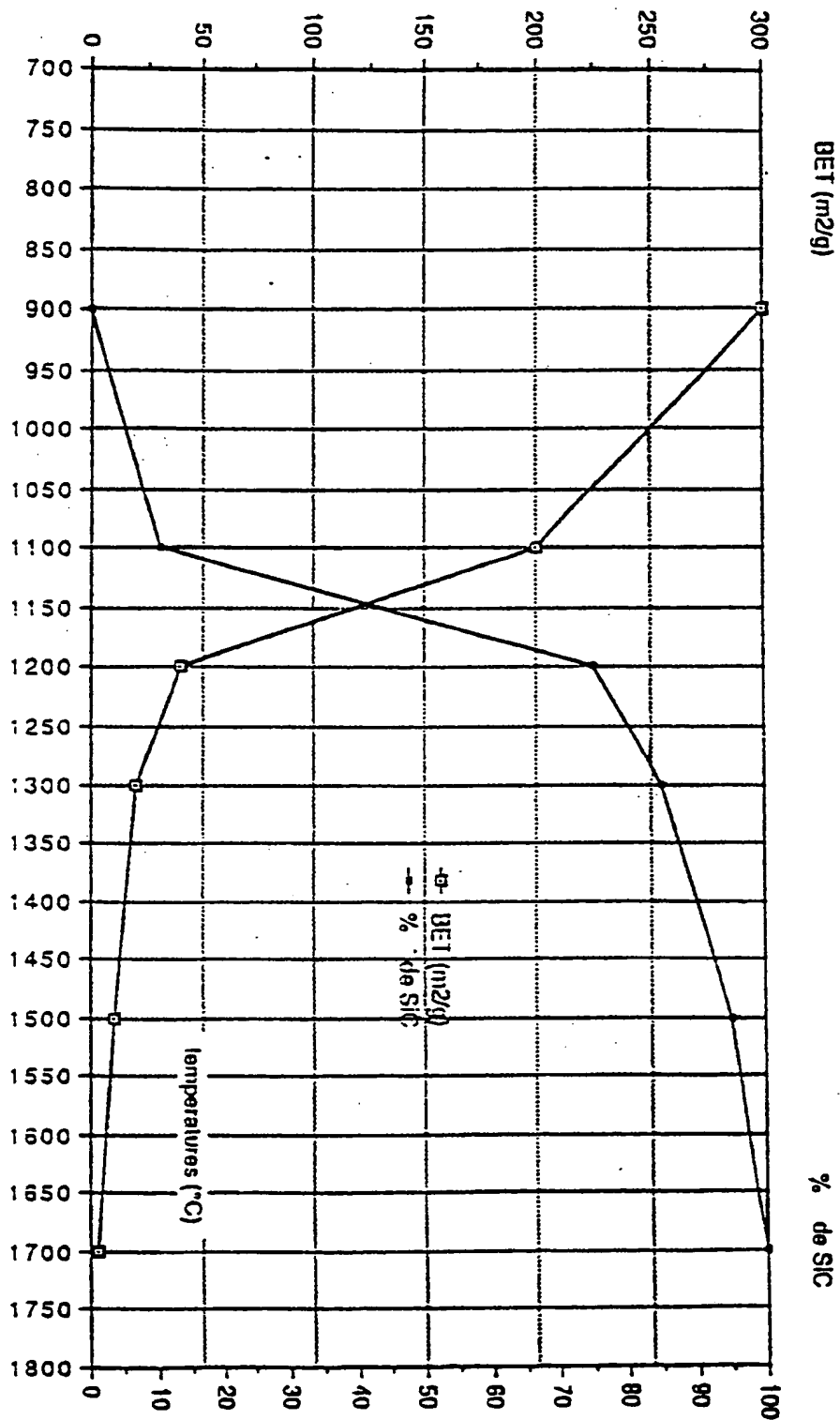


FIG.1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 91 42 0026

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,X	FR-A-1484116 (UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION) * page 1, colonne de droite, dernier alinéa - page 2, colonne de gauche, alinéa 1 * * page 3, colonne de droite, exemple 3 *	1, 3, 4, 7, 8	C04B38/00
Y		1, 3, 4	
D,Y	US-A-4536358 (L.WELSH ET AL) * revendications *	1, 3, 4	
A		13, 14, 17, 18	
D,A	US-A-3859421 (E.HUCKE) * colonne 19, lignes 49 - 59; revendications 1, 7, 8, 61, 62 *	1, 3, 7-9, 18	
D,A	US-A-4067956 (C.FRANKLIN ET AL) * abrégé *	1, 18	
D,A	US-A-4818732 (J.FOX ET AL) * revendication 1 *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C04B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15 JUILLET 1991	Examinateur THEODORIDOU E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1501 (01.92) (P0001)

THIS PAGE BLANK (USPTO)